

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

01.12.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2 0 0 3 年 1 2 月 1 日

出 願 番 号  
Application Number: 特 願 2 0 0 3 - 4 0 1 5 2 1

パリ条約による外国への出願  
に用いる優先権の主張の基礎  
となる出願の国コードと出願  
番号

The country code and number  
of your priority application,  
to be used for filing abroad  
under the Paris Convention, is

J P 2 0 0 3 - 4 0 1 5 2 1

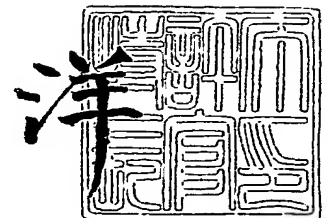
出 願 人  
Applicant(s): 川 角 眞 六  
小 島 化 学 薬 品 株 式 会 社

BEST AVAILABLE COPY

2 0 0 5 年 5 月 1 9 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願  
【整理番号】 YP6992  
【提出日】 平成15年12月 1日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市笛田 2 - 3 1 - 8  
    【氏名】 川角 眞六  
【発明者】  
    【住所又は居所】 神奈川県平塚市山下 5 9 7 - 4  
    【氏名】 川角 眞一郎  
【特許出願人】  
    【識別番号】 501180470  
    【氏名又は名称】 川角 喜三子  
【代理人】  
    【識別番号】 100074675  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳川 泰男  
    【電話番号】 03-3358-1798  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 055435  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する工程；該水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる工程；そして、該二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる工程を順次実施することからなる粒子径が揃った金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 2】

酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる工程を順次実施することからなる粒子径が揃った金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 3】

二重層粒子を含むコロイド溶液と予め還元剤を混合し、次いで、該混合液を混合しながら、この混合液に第三の金属の塩の溶液を添加することを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 4】

二重層粒子を含むコロイド溶液を攪拌しながら、この溶液に、還元剤と第三の金属の塩の溶液とを同時に添加することを特徴とする請求項 1 もしくは 2 に記載の金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 5】

酸化還元電位の低い金属が銀、銅もしくは錫であって、酸化還元電位の高い金属がパラジウムである請求項 1 もしくは 2 に記載の金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 6】

第三の金属が、パラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、もしくはニッケルである請求項 1 もしくは 2 に記載の金属微粉末の製造方法。

## 【請求項 7】

銀、銅もしくは錫のいずれかからなる核粒子、核粒子の周囲に形成されたパラジウム層、そしてパラジウム層の周囲に形成されたパラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、もしくはニッケルからなる被覆層からなる金属微粒子。

## 【請求項 8】

互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する工程；該水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる方法。

## 【請求項 9】

酸化還元電位の低い金属が銀、銅もしくは錫であって、酸化還元電位の高い金属がパラジウムである請求項 8 に記載の金属微粉末の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】粒子径が揃った金属微粉末の製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、粒子径が揃った金属微粉末の製造方法に関する。本発明は特に、表面層としてパラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、もしくはニッケルからなる金属層を有し、粒子径が揃った金属微粉末の製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

パラジウム、パラジウム・銀合金、白金、あるいは銀などの微粉末は、コンデンサの電極、センサの電極、あるいはIC回路の電極を形成させるための必須な金属材料である。また、ニッケル微粒子は、固体電解質型燃料電池や水蒸気電解セル等の電極と他の構造部材との電気的な接合のための導電性接合剤として有用である。

【0003】

近年、上記のような各種の電極は、電子部品の小型化と高性能化の要求を受けて、ますます薄膜化する傾向がある。この電極の薄膜化に際しては当然、膜厚の均一な薄膜電極層が要求され、そのためには、粒子径の揃った金属微粉末が必要となる。しかしながら、粒径がミクロン( $\mu\text{m}$ )レベル、そして特にナノメートル( $\text{nm}$ )レベルの微粒子となると、粒子径が揃った金属の微粉末が得られにくいと云う問題がある。

【0004】

また、特許文献1に記載されているように、電極を、微細な球状白金粉末とさらに微細な不定形の白金粉末の混合物から製造することにより、高性能の電極を製造する発明も提案されている。このような場合でも、白金粉末のそれぞれが所定の粒子径レベルで粒子径が揃っていることが望ましい。

【0005】

【特許文献1】特開平5-334911号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、特に貴金属電極層の製造などに有用な、粒子径が揃った金属微粉末の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する工程；該水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる工程；そして、該二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる工程を順次実施することからなる粒子径が揃った金属微粉末の製造方法にある。

【0008】

本発明はまた、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる工程を順次実施することからなる粒子径が揃った金属微粉末の製造方法にもある。

【0009】

本発明はまた、銀、銅もしくは錫のいずれかからなる核粒子、核粒子の周囲に形成されたパラジウム層、そしてパラジウム層の周囲に形成されたパラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、もしくはニッケルからなる被覆層からなる金属微粒子にもある。

【0010】

本発明はさらに、互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する

工程；該水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる方法にもある。

#### 【0011】

本発明の金属微粉末の製造方法の最終工程である酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる工程では、二重層粒子を含むコロイド溶液と予め還元剤を混合し、次いで、該混合液を混合しながら、この混合液に第三の金属の塩の溶液を添加する方法（以下、逆添加法と云うことがある）、あるいは二重層粒子を含むコロイド溶液を攪拌しながら、この溶液に、還元剤と第三の金属の塩の溶液とを同時に添加する方法（以下、同時添加法と云うことがある）を利用することが好ましい。

#### 【0012】

本発明では、酸化還元電位の低い金属が銀、銅もしくは錫であって、酸化還元電位の高い金属がパラジウムであることが好ましい。第三の金属が、パラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、もしくはニッケルであることが好ましい。

#### 【発明の効果】

#### 【0013】

本発明の金属微粉末の製造方法を利用することにより、簡易な方法で、粒子径が揃った金属微粉末を得ることができる。このようにして製造される粒子径が揃った金属微粉末は、特に薄膜の電極層を形成する材料として有用である。

#### 【発明を実施するための最良の形態】

#### 【0014】

本発明の粒子径が揃った金属微粉末の製造方法は、互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する第一工程；該水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる第二工程；そして、該二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属の塩と還元剤とを接触させる第三工程からなる。

#### 【0015】

本発明は、互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩と保護コロイドとを含む水溶液に還元剤を接触させることにより、まず酸化還元電位の低い金属の塩を還元して粒子径の揃った金属微細粒子を析出させ、続いて、酸化還元電位の高い金属の塩を、先に析出した金属微細粒子の周囲に析出させることにより粒子径の揃った二重層金属粒子を形成させ、次いで、この二重層金属粒子の周囲に、金属塩の還元を利用して、表面層を形成する金属を析出させ、被覆させる方法を利用して、粒子径が揃った金属微粉末を製造する方法である。本発明の製造方法において、コロイド溶液は、析出あるいは形成された金属微粒子の成長や凝集を抑制して、微粒子かつ高分散の金属微粉末の生成を可能にする。

#### 【0016】

次に、本発明の粒子径が揃った金属微粉末の製造方法の各工程について、詳しく説明する。

まず、互いに酸化還元電位の異なる二種の金属の塩を含む水溶液を用意する。酸化還元電位の異なる二種の金属の組合せとしては、例えば、酸化還元電位が相対的に低い金属としての銀、銅もしくは錫、と酸化還元電位が相対的に高い金属としてのパラジウム、あるいは酸化還元電位が相対的に低い金属としての銅と酸化還元電位が相対的に高い金属としての銀などの組合せを挙げることができる。すなわち、二種の金属の組合せにおける酸化還元電位の高低は相対的なものである。それぞれの金属の塩としては、水溶性の塩が用いられる。ただし、水溶性は必ずしも高くなくてもよい。たとえば、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩、有機酸、あるいは各種の錯塩などが利用される。酸化還元電位が相対的に低

い金属の塩と酸化還元電位が相対的に高い金属の塩との比率は一般に、金属量換算で、1 : 10乃至1 : 100000（前者：後者）にあり、好ましくは1 : 100乃至1 : 10000の範囲にある。

#### 【0017】

次に、上記の金属塩水溶液に還元剤を保護コロイドの存在下に接触させる。この接触操作の際の温度については特に限定はないが、10～40℃の範囲の環境温度が好ましく、特に20～30℃の範囲の温度が好ましい。保護コロイドは、前述のように、金属塩の還元により析出する金属微細粒子の凝集を効率良く防ぐ機能を有する。このような機能を有する保護コロイドとしては、カルボキシメチルセルロース（CMC）などの水溶性セルロース誘導体、ゼラチンなどの蛋白質、そしてポリビニルアルコールなどの合成高分子化合物などの各種の物質が知られている。還元剤としては、ヒドラジンヒドラートなどの有機還元剤を用いることが好ましい。

#### 【0018】

上記の保護コロイド存在下の金属塩水溶液と還元剤との接触により、まず酸化還元電位の低い金属の塩を還元して粒子径の揃った金属微細粒子を析出させ、続いて、酸化還元電位の高い金属の塩を、先に析出した金属微細粒子の周囲に析出させ、その成長を抑制させることにより粒子径の揃った二重層金属粒子を生成させる。

#### 【0019】

次に、上記の二重層金属粒子を含むコロイド溶液に、表面層を形成する第三の金属の塩と還元剤とを接触させて、二重層金属粒子の表面に第三の金属を析出させ被覆する。この接触操作の際の温度については特に限定はないが、10～40℃の範囲の環境温度が好ましく、特に20～30℃の範囲の温度が好ましい。第三の金属としては、パラジウム、パラジウム・銀合金、白金、銀、あるいはニッケルなどを挙げることができる。それらの金属の塩としては、硫酸塩、硝酸塩、塩酸塩、炭酸塩、有機酸、あるいは各種の錯塩などが利用される。また、還元剤としては、前記のヒドラジンヒドラートなどの有機還元剤を用いることが好ましい。

#### 【0020】

二重層金属粒子と第三の金属の塩、そして還元剤の保護コロイド存在下での接触方法としては、下記の方法のうちのいずれかを利用することが好ましい。

(1) 二重層粒子を含むコロイド溶液と予め還元剤を混合し、次いで、該混合液を混合しながら、この混合液に第三の金属の塩の溶液を添加する（逆添加法）。

(2) 二重層粒子を含むコロイド溶液を攪拌しながら、この溶液に、還元剤と第三の金属の塩の溶液とを同時に添加する（同時添加法）。

これらの添加方法の詳細は、特開2002-334614号公報に記載がある。

#### 【0021】

本発明の製造方法により得られる金属微粉末は、酸化還元電位が相対的に低い金属からなる微細粒子核（中心層）、中心層の周囲に形成された酸化還元電位が相対的に高い金属からなる中間層、そして中間層の周囲に形成された表面層からなる三層構成であり、最初に形成される微細粒子核が、金属塩の還元により析出し、その微細粒子核の成長や凝集が保護コロイドの存在により抑制され、従って、水溶液中には、均一な粒子径を持つ微細粒子核群として生成する。また、そのように均一な粒子径を持つ微細粒子核群の核微細粒子核の表面に形成される中間層の成長も保護コロイドの存在により抑制され、また生成する二重層金属粒子の凝集も抑制されるため、粒子径が揃った二重層金属粒子が得られる。さらに、この二重層金属粒子の表面に表面金属層を形成する際にも、保護コロイドが存在しているため、最終的に生成する三重層金属粒子群（金属微粉末）の粒子径も非常に揃ったものとなる。

#### 【実施例】

#### 【0022】

〔実施例1〕表面層が銀・パラジウム合金の金属微粉末（平均粒子径：0.4 μm）の製造

## (1) パラジウム塩水溶液の調製

容量 500 mL のビーカーにジクロロジアンミンパラジウム (II) [ $\text{cis-}[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$  (II)] をパラジウム量換算で 50 g と水 300 mL とを入れ、マグネチックスターラーで攪拌した。次に、濃アンモニア水 ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) 100 mL を加えた後、ビーカーをラッピングフィルムにより密閉し、攪拌を 1 時間続けた。内容物の大部分が溶解したので、溶液を濾過し、次いで水で希釈して、500 mL のパラジウム塩水溶液を得た。

【0023】

## (2) 銀塩水溶液の調製

容量 500 mL の褐色びんに塩化銀 ( $\text{AgCl}$ ) 6.67 g (銀量換算で 5 g) とアンモニア水 (濃アンモニア水 100 mL を水で希釈して 400 mL としたもの) とを入れ、褐色びんを樹脂フィルムとアルミニウム фольドを用いて遮光的に密閉し、マグネチックスターラーで攪拌した。次いで、水を加えて 500 mL の銀塩水溶液を得た。

【0024】

## (3) 保護コロイド液の調製

容量 5 L のビーカーに水 4 L を入れ、この水を激しく攪拌しながら、カルボキシメチルセルロース (CMC) 40 g を少しずつ加えて、CMC 水溶液を得た。ついで、さらに攪拌を 1 時間続け、保護コロイド液を得た。

【0025】

## (4) パラジウム／銀二重層粒子分散液の製造

上記で得た保護コロイド液の全量を攪拌しながら、これにパラジウム塩水溶液を全量 (パラジウム量として 50 g) 加え、次に、銀塩水溶液 2.5 mL (銀量として 25 mg) を少しずつ加えた。攪拌しながら、攪拌液をゆっくりと加温し、30℃ になった時点でこれに、ヒドラジンヒドレート水溶液 (15 mL / 75 mL) を加えた。次いで、水溶液混合物を 30～40℃ に保温しながら、1 時間攪拌した。この操作により、銀微細粒子の周囲にパラジウム層が析出積層したパラジウム／銀二重層粒子分散液が得られた。この分散液は、次いで、樹脂フィルムで密閉して保存した。

【0026】

## (5) 銀塩・パラジウム塩水溶液の調製

硝酸パラジウム ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) 水溶液を金属パラジウム換算で 60 g 採取し、これに水 500 mL を加えて攪拌し、攪拌を続けながらアンモニア水 240 mL をゆっくりと加えた。次に、固体の硝酸銀を金属銀換算で 140 g を加え、溶解するまで攪拌を続けた。硝酸銀の溶解を確認して、次にアンモニア水 200 mL を加え、硝酸パラジウムと硝酸銀との水溶液が透明になるまで攪拌を続けた。攪拌終了後に、硝酸パラジウムと硝酸銀との水溶液に水を加え、液量を 1.2 L に調整した。

【0027】

## (6) 表面層が銀・パラジウム合金の金属微粉末の製造

1% CMC 水溶液 640 mL に上記 (4) で得たパラジウム／銀二重層粒子分散液 340 mL を加え、十分に攪拌した。得られたコロイド液にヒドラジンヒドレート 50 mL を加え、ついで水を 160 mL 加えた。得られた希釈コロイド液 (反応母液) が液温 26～30℃ になるように、温度調整した。

上記の温度調整した反応母液に、上記 (5) で得た銀塩・パラジウム塩水溶液を、液温が 40℃ を超えないように注意しながら、60 分間かけて少しずつ添加した。添加終了後、反応液を 90 分間攪拌し、反応の熟成を行なった。

上記の熟成後に CMC を洗浄除去し、生成した金属微粉末を濾過により集め、乾燥した。得られた金属微粉末の電子顕微鏡写真像を図 1 に示す。この金属微粉末の平均粒子径は 0.4  $\mu\text{m}$  で、図 1 から明らかなように、粒子径が非常に揃っていた。そして、この金属微粉末の各微粒子の表面層は、銀・パラジウム合金からなっていた。

【0028】

[実施例 2] 表面層がパラジウムの金属微粉末 (平均粒子径: 0.4  $\mu\text{m}$ ) の製造

## (1) パラジウム／銀二重層粒子分散液の製造

実施例 1 と同じ方法により得たパラジウム塩水溶液、銀塩水溶液、そして保護コロイドを用いて、実施例 1 に記載の方法により、パラジウム／銀二重層粒子分散液を得た。

#### 【0029】

##### (2) パラジウム塩水溶液の調製

硝酸パラジウム ( $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ) 水溶液を金属パラジウム換算で 200 g 採取し、これに水 1 L を加えた攪拌し、攪拌を続けながらアンモニア水 1.2 L をゆっくりと加えて、パラジウム塩水溶液を得た。

#### 【0030】

##### (3) ヒドラジンヒドレート水溶液の調製

ヒドラジンヒドレート 100 mL に水を加えて 500 mL のヒドラジンヒドレート水溶液を得た。

#### 【0031】

##### (4) 表面層がパラジウムの金属微粉末の製造

1% CMC 水溶液 890 mL に上記 (1) で得たパラジウム／銀二重層粒子分散液 35 mL を加え、十分に攪拌し、30℃に温度調節した。

得られたコロイド液 (反応母液) を攪拌しながら、この攪拌液に、上記 (2) で得たパラジウム塩水溶液と上記 (3) で得たヒドラジンヒドレート水溶液を同時に加えた。添加終了後、液温を 30～40℃に調整しながら、さらに攪拌を 1.5 時間継続した。

CMC を洗浄除去し、生成した金属微粉末を濾過により集め、乾燥した。得られた金属微粉末の電子顕微鏡写真像を図 2 に示す。この金属微粉末の平均粒子径は 0.4  $\mu\text{m}$  で、図 2 から明らかなように、粒子径が非常に揃っていた。そして、この金属微粉末の各微粒子の表面層は、パラジウム金属からなっていた。

#### 【0032】

##### 【実施例 3】 表面層がパラジウムの金属微粉末 (平均粒子径: 0.8 $\mu\text{m}$ ) の製造

実施例 2 の (4) の表面層がパラジウムの金属微粉末の製造に際して、パラジウム／銀二重層粒子分散液の使用量を 100 mL に変えた以外は、実施例 2 と同じ操作を行ない、図 3 に電子顕微鏡写真像として示した表面層がパラジウムからなり、平均粒子径は 0.8  $\mu\text{m}$  で、粒子径が非常に揃った金属微粉末を得た。

#### 【0033】

##### 【実施例 4】 表面層がニッケルの金属微粉末 (平均粒子径: 0.2～0.3 $\mu\text{m}$ ) の製造

##### (1) 銀塩水溶液の調製

容量 500 mL のビーカーに硝酸銀 ( $\text{AgNO}_3$ ) を銀量換算で 50 g と水 300 mL とを入れた。次に、アンモニア水 100 mL を加え、ビーカーを樹脂フィルムで密閉して 1 時間攪拌し、その後、水を加えて 500 mL に調整した。

#### 【0034】

##### (2) 銅塩水溶液の調製

硝酸銅 ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ) を銅量換算で 5 g をビーカーに入れ、アンモニア水 (濃アンモニア水 100 mL を水で希釈して 400 mL としたもの) を加えた。入れた。次に、ビーカーを樹脂フィルムで密閉して 1 時間攪拌し、その後、水を加えて 500 mL に調整した。

#### 【0035】

##### (3) 保護コロイド液の調製

容量 5 L のビーカーに水 4 L を入れ、この水を激しく攪拌しながら、カルボキシメチルセルロース (CMC) 40 g を少しずつ加えて、CMC 水溶液を得た。ついで、さらに攪拌を 1 時間続け、保護コロイド液を得た。

#### 【0036】

##### (4) 銀／銅二重層粒子分散液の製造

上記で得た保護コロイド液の全量を攪拌しながら、これに銀塩水溶液を全量 (銀量として 50 g) 加え、次に、銅塩水溶液 2.5 mL (銅量として 25 mg) を少しずつ加えた。攪拌しながら、攪拌液をゆっくりと加温し、30℃になった時点でこれに、ヒドラジン



ヒドラー水溶液 (7.5 mL / 75 mL) を加えた。次いで、水溶液混合物を 30 ~ 40 °C に保温しながら、1 時間攪拌した。この操作により、銅微細粒子の周囲に銀層が析出積層した銀／銅二重層粒子分散液が得られた。この分散液は、次いで、樹脂フィルムで密封して保存した。

【0037】

(5) ニッケル塩水溶液の調製

容量 2 L のビーカーに炭酸ニッケル ( $\text{NiCO}_3 \cdot 2\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) を、ニッケル金属量として 50 g 入れ、これに 1.5 L の水を加え、ホモジナイザーを用いて、80 °C に加温しながら、炭酸ニッケルの分散と粉碎を行なって、微粉状態のニッケル塩が分散されたニッケル塩水溶液を得た。

【0038】

(6) ヒドラジンヒドラー水溶液の調製

ヒドラジンヒドラー 100 mL に水を加えて 500 mL のヒドラジンヒドラー水溶液を得た。

【0039】

(7) 表面層がニッケルの金属微粉末の製造

1% CMC 水溶液 1000 mL に上記 (4) で得た銀／銅二重層粒子分散液 300 mL を加え、十分に攪拌し、30 °C に温度調節した。

得られたコロイド液 (反応母液) を攪拌しながら、この攪拌液に、上記 (5) で得たニッケル塩水溶液と上記 (3) で得たヒドラジンヒドラー水溶液を同時に加えた。添加終了後、液温を 30 ~ 40 °C に調整しながら、さらに攪拌を継続した。

CMC を洗浄除去し、生成した金属微粉末を濾過により集め、乾燥した。得られた金属微粉末の電子顕微鏡写真像を図 4 に示す。この金属微粉末の平均粒子径は 2 ~ 3  $\mu\text{m}$  で、図 4 から明らかなように、粒子径が非常に揃っていた。そして、この金属微粉末の各微粒子の表面層は、ニッケル金属からなっていた。

【図面の簡単な説明】

【0040】

【図 1】実施例 1 で得られた、パラジウム／銀二重層粒子をパラジウム・銀合金で被覆して得た微粒子粉末 (平均粒子径: 0.4  $\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真像を示す図である。

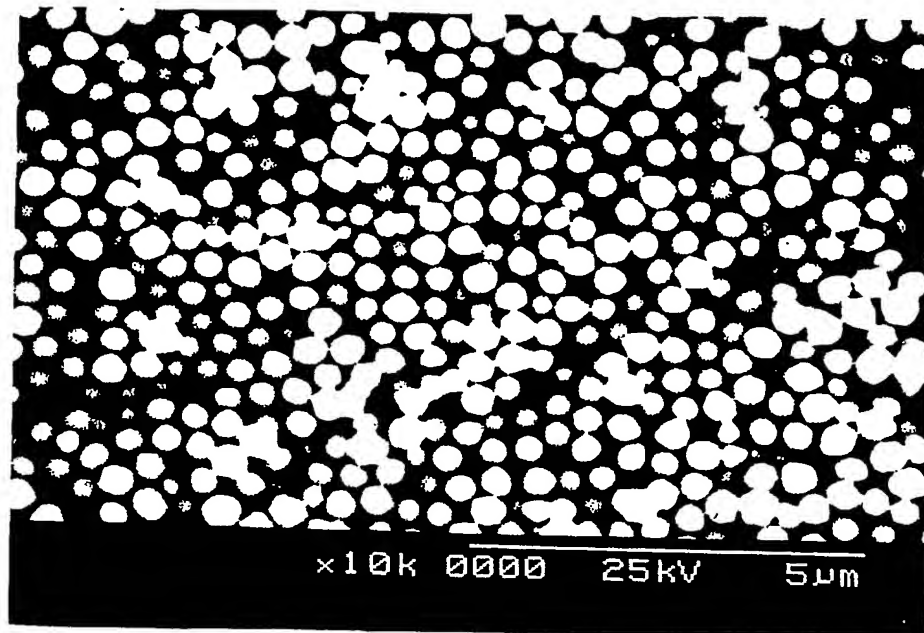
【図 2】実施例 2 で得られた、パラジウム／銀二重層粒子をパラジウムで被覆して得た微粒子粉末 (平均粒子径: 0.4  $\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真像を示す図である。

【図 3】実施例 3 で得られた、パラジウム／銀二重層粒子をパラジウム金属で被覆して得た微粒子粉末 (平均粒子径: 0.8  $\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真像を示す図である。

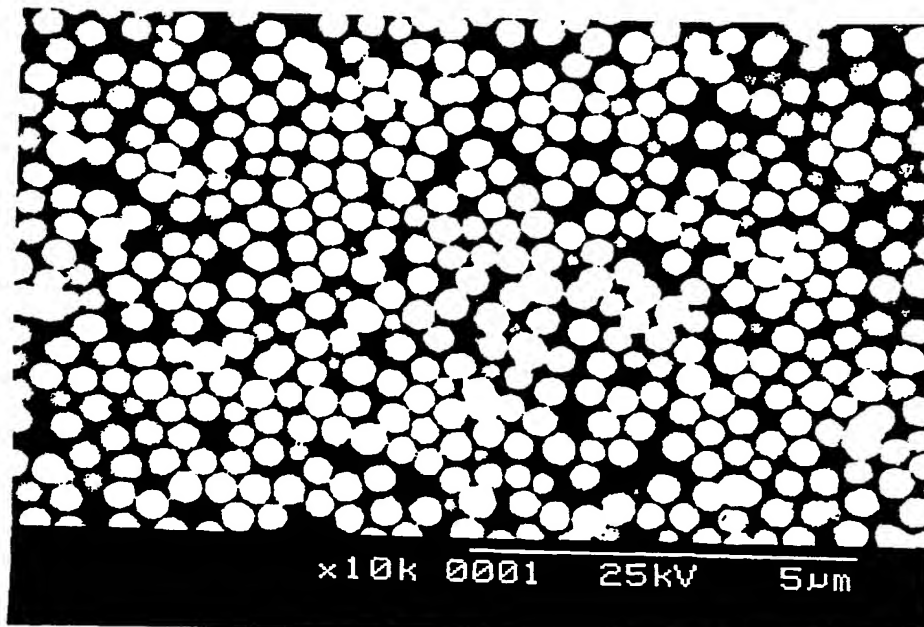
【図 4】実施例 4 で得られた、銀／銅二重層粒子をニッケル金属で被覆して得た微粒子粉末 (平均粒子径: 0.2 ~ 0.3  $\mu\text{m}$ ) の電子顕微鏡写真像を示す図である。

【書類名】図面

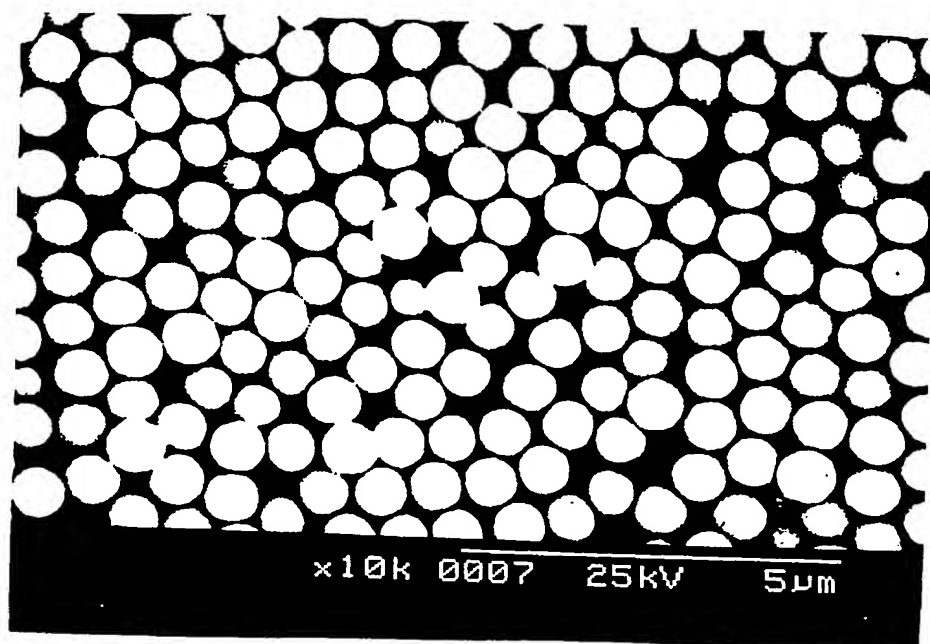
【図 1】



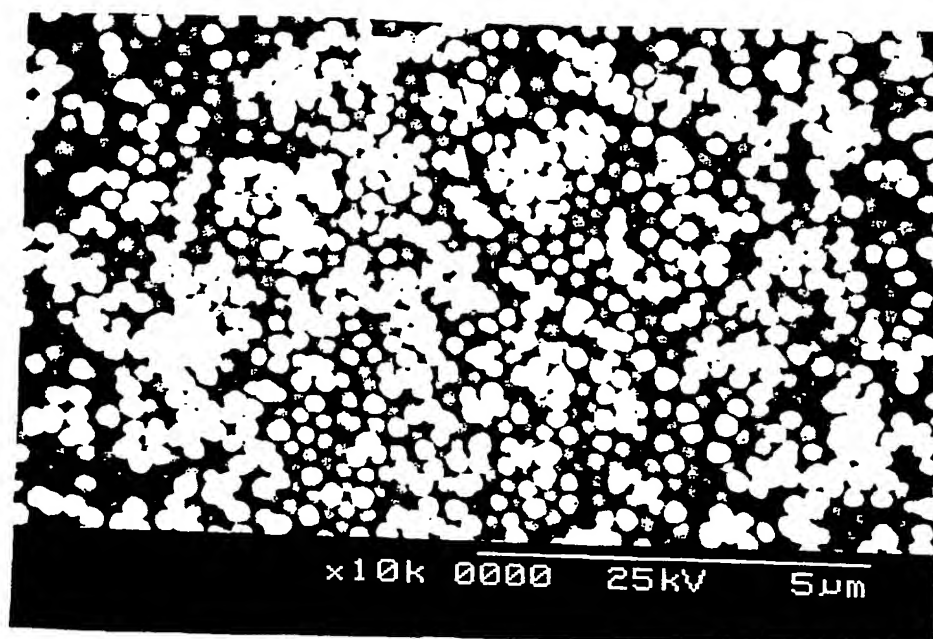
【図 2】



【図 3】



【図 4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 貴金属電極層の製造などに有用な、粒子径が揃った金属微粉末の製造方法を提供すること。

【解決手段】 互いに酸化還元電位の異なる二種の金属（例、A g と P d）の塩を含むコロイド溶液を用意する工程；該コロイド溶液に還元剤を接触させることにより、先ず酸化還元電位の低い金属（例、A g）の微細粒子を析出させ、次いでその金属の微粒子の周囲に酸化還元電位の高い金属（例、P d）を析出させて、酸化還元電位の低い金属の微細粒子の周囲が酸化還元電位の高い金属の層で被覆された二重層粒子を生成させる工程；そして、該二重層粒子を含むコロイド溶液に第三の金属（A g - P d）の塩と還元剤とを接触させる工程を順次実施することからなる粒子径が揃った金属微粉末の製造方法。

【選択図】 なし

**【書類名】** 出願人名義変更届  
**【整理番号】** YP6992  
**【提出日】** 平成16年11月19日  
**【あて先】** 特許庁長官殿  
**【事件の表示】**  
**【出願番号】** 特願2003-401521  
**【承継人】**  
**【識別番号】** 503034548  
**【氏名又は名称】** 川角 眞六  
**【承継人代理人】**  
**【識別番号】** 100074675  
**【弁理士】**  
**【氏名又は名称】** 柳川 泰男  
**【電話番号】** 03-3358-1798  
**【手数料の表示】**  
**【予納台帳番号】** 055435  
**【納付金額】** 4,200円

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-401521
受付番号	50401980936
書類名	出願人名義変更届
担当官	福田 政美 7669
作成日	平成17年 2月14日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【承継人】

【識別番号】 503034548

【住所又は居所】 神奈川県鎌倉市笛田二丁目31番8号

【氏名又は名称】 川角 眞六

【承継人代理人】 申請人

【識別番号】 100074675

【住所又は居所】 東京都新宿区四谷2-14 ミツヤ四谷ビル8階  
柳川特許事務所

【氏名又は名称】 柳川 泰男

【書類名】 出願人名義変更届  
 【整理番号】 YP6992  
 【提出日】 平成16年11月19日  
 【あて先】 特許庁長官殿  
 【事件の表示】  
     【出願番号】 特願2003-401521  
 【承継人】  
     【識別番号】 393017188  
     【氏名又は名称】 小島化学薬品株式会社  
 【承継人】  
     【識別番号】 503034548  
     【氏名又は名称】 川角 眞六  
 【承継人代理人】  
     【識別番号】 100074675  
     【弁理士】  
     【氏名又は名称】 柳川 泰男  
     【電話番号】 03-3358-1798  
 【手数料の表示】  
     【予納台帳番号】 055435  
     【納付金額】 4,200円

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-401521
受付番号	50401980947
書類名	出願人名義変更届
担当官	福田 政美 7669
作成日	平成 17 年 4 月 11 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

## 【承継人】

【識別番号】	393017188
【住所又は居所】	埼玉県狭山市柏原 3 3 7 番 2 6
【氏名又は名称】	小島化学薬品株式会社

## 【承継人】

【識別番号】	503034548
【住所又は居所】	神奈川県鎌倉市笛田二丁目 3 1 番 8 号
【氏名又は名称】	川角 眞六

## 【承継人代理人】

【識別番号】	100074675
【住所又は居所】	東京都新宿区四谷 2 - 1 4 ミツヤ四谷ビル 8 階 柳川特許事務所
【氏名又は名称】	柳川 泰男



【書類名】 手続補正書  
【整理番号】 YP6992  
【提出日】 平成17年 4月 4日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【事件の表示】  
    【出願番号】 特願2003-401521  
【補正をする者】  
    【識別番号】 393017188  
    【氏名又は名称】 小島化学薬品株式会社  
【補正をする者】  
    【識別番号】 503034548  
    【氏名又は名称】 川角 眞六  
【代理人】  
    【識別番号】 100074675  
    【弁理士】  
    【氏名又は名称】 柳川 泰男  
    【電話番号】 03-3358-1798  
【発送番号】 021110  
【手続補正1】  
    【補正対象書類名】 出願人名義変更届  
    【補正対象項目名】 承継人  
    【補正方法】 変更  
    【補正の内容】  
        【承継人】  
        【識別番号】 393017188  
        【氏名又は名称】 小島化学薬品株式会社

特願 2003-401521

出願人履歴情報

識別番号 [501180470]

1. 変更年月日 2001年 5月 7日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 神奈川県鎌倉市腰越1-16-9  
氏 名 川角 喜三子
2. 変更年月日 2003年12月 2日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 神奈川県鎌倉市笛田2-31-8  
氏 名 川角 喜三子

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 5 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 5 0 3 0 3 4 5 4 8 ]

1. 変更年月日	2 0 0 3 年 1 月 2 4 日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県鎌倉市笛田二丁目 3 1 番 8 号
氏 名	川角 眞六

特願 2 0 0 3 - 4 0 1 5 2 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 3 9 3 0 1 7 1 8 8 ]

1. 変更年月日

1 9 9 3 年 6 月 2 3 日

[変更理由]

新規登録

住 所

埼玉県狭山市柏原 3 3 7 番 2 6

氏 名

小島化学薬品株式会社

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP04/017791

International filing date: 30 November 2004 (30.11.2004)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2003-401521  
Filing date: 01 December 2003 (01.12.2003)

Date of receipt at the International Bureau: 02 June 2005 (02.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**